

SEPARATOR FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND BATTERY USING THE SAME

Patent number: JP2001229908
Publication date: 2001-08-24
Inventor: WATANABE KENJI; NIWA KAZUO; HARAUCHI HIDENORI
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- **international:** H01M2/16; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP20000131990 20000501
Priority number(s): JP20000131990 20000501; JP19990346729 19991206

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001229908

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive separator having satisfactory meltdown characteristics and insulation properties. **SOLUTION:** The separator for lithium-ion secondary battery is formed by using a nonwoven fabric, in which binder fiber of 25 to 90 pts.wt is blended in filler fiber of 75 to 10 pts.wt.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-229908

(P 2001-229908 A)

(43)公開日 平成13年8月24日(2001.8.24)

(51)Int.Cl.⁷

H01M 2/16
10/40

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

H01M 2/16
10/40

P 5H021
Z 5H029

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願2000-131990(P 2000-131990)
(22)出願日 平成12年5月1日(2000.5.1)
(31)優先権主張番号 特願平11-346729
(32)優先日 平成11年12月6日(1999.12.6)
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72)発明者 渡辺 賢治
香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株
式会社坂出事業所内
(72)発明者 丹羽 一夫
香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株
式会社坂出事業所内
(74)代理人 100103997
弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池用セパレーター及びこれを用いた電池

(57)【要約】

【課題】 メルトダウン特性及び絶縁性が良好で、安価なセパレーターを提供する。

【解決手段】 フィラー繊維75~1,0重量部に対し、バインダー繊維25~90重量部が配合された不織布を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレーター。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フィラー繊維75～10重量部に対し、バインダー繊維25～90重量部が配合された不織布を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレーター。

【請求項2】 フィラー繊維の材質がポリオレフィン系樹脂又はセルロースであることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。

【請求項3】 バインダー繊維の融点がフィラー繊維の融点より2℃以上低いことを特徴とする請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。

【請求項4】 不織布の表面に高分子化合物層が形成されてなる請求項1乃至3の何れかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。

【請求項5】 請求項1乃至3の何れか記載の不織布をポリオレフィン製多孔膜と組み合わせてなるリチウムイオン二次電池用セパレーター。

【請求項6】 透気度が0.5～2.000sec/100ccAirであることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載のリチウムイオン二次電池用セパレーター。

【請求項7】 請求項1乃至6の何れかに記載のセパレーターを、リチウムイオンを吸収及び放出可能な正極及び負極の間に介装してなるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池用セパレーター及びこれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。本発明のセパレーターは、安価で形状保持特性及び絶縁性に優れ、また、本発明のセパレーターを用いたリチウムイオン二次電池はサイクル特性に優れている。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、コードレス化等の要求に伴い、高性能電池の開発が積極的に進められている。その中で、非水電解液を用いるリチウムイオン二次電池は、高電圧、高容量、高出力でありながら重量が軽いため、大きな市場を築きつつある。又、電気自動車用のバッテリーとしても開発が進められており、更に需要の拡大が期待されている。この様なりチウムイオン二次電池に関しては、更なる性能の改良が進められると共にコストの低減化が求められている。例えば正極活性物質の場合は、従来使用されていたリチウムコバルト酸化物から、より安価で安全なりチウムマンガン酸化物の使用が進められている。

【0003】又、電極と共に重要な構成要素であるセパレーターについては、従来ポリエチレンやポリプロピレン製の多孔膜が主に用いられてきている。しかしながら、これらの多孔膜は複雑な工程を経て製造されるため、製造コストが高くなり、電池の価格を上げる原因の

10

20

30

40

50

一つとなっている。又、ショートが起こった場合等にセパレーターが溶融して電流を遮断するシャットダウン効果はあるが、遮断までにいくらかの時間を要する。その結果、温度が更に上がり続け、セパレーターが形状を保てず事故につながる場合がある（メルトダウン特性という）。その為、この様な場合にも形状を保ち、且つ、安価なセパレーターの開発が望まれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑みなされたものであって、従来使用されている多孔膜セパレーターに代わるメルトダウン特性が良好で、絶縁性に優れた安価なセパレーターを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記目的を達成するため、鋭意検討を重ね、不織布を構成するフィラー繊維とバインダー繊維の量比を制御して製造された不織布を単独で、或いは他の材料と組み合わせてセパレーターとして使用することにより、サイクル特性や保存特性に優れ、しかも従来の多孔膜を使用する場合に比し安価なりチウムイオン二次電池が得られることを見出し本発明に到達した。即ち、本発明の要旨は、フィラー繊維75～10重量部に対し、フィラー繊維より融点が低いバインダー繊維25～90重量部が配合されてなる不織布を用いることを特徴とするリチウムイオン二次電池用セパレーター及びこれを用いた電池に関する。本発明のセパレーター材料として使用される不織布は、比較的多量のバインダー繊維が使用されていることに特徴を有し、多量のバインダー繊維の使用により、孔径及び気孔量を調節して、電池セパレーターとして好適な性能を付与するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明のセパレーターに用いるフィラー繊維としては、電解液として使用される有機溶剤に対する耐食性を有する材質であることが好ましい。具体的には、融点を有するものとしては、ポリオレフィン系繊維、例えばポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、或いはこれらを主体とする共重合体或いはブレンド品からなる繊維、ポリエチレンとポリプロピレンの芯鞘二重構造の複合繊維等が使用される。又融点を有さないフィラー繊維としては、セルロース系繊維が使用され、ポリオレフィン系繊維に比較して、更にメルトダウン特性が向上する。セルロース系繊維の具体例としては、例えば、レーヨン繊維、木材繊維、葉繊維、茎繊維、ジン皮繊維、種子繊維等が挙げられる。フィラー繊維の径は、目的とする不織布の厚みにより異なるが、厚み40μmの不織布の場合は、通常0.5～2デニール（以下「d」と略記）、好ましくは0.7～1.5d、より好ましくは0.8～1dのものが用いられる。

【0007】又、バインダー繊維としては、フィラー繊維より融点が低い繊維であり、好ましくは、フィラー繊維より融点が2℃以上低い繊維である。具体的には、ポリオレフィン系繊維、例えばフィラー繊維より融点が2℃以上低いポリエチレン繊維等が使用される。これらフィラー繊維によって不織布の骨格が形成され、製造工程で加熱されることによってバインダー繊維が溶融し、フィラー繊維を緊ぎ、且つ、フィラー繊維の間の空隙を埋めることによって孔径や気孔量を調節する。従って、フィラー繊維とバインダー繊維の配合比及び坪量を選ぶことによって、不織布の孔径や気孔量を広い範囲で変えることが出来る。

【0008】本発明は、フィラー繊維75～10重量部に対し、バインダー繊維25～90重量部を配合することを必要とする。好ましくはフィラー繊維/バインダー繊維の重量配合比が75/25～20/80、より好ましくは70/30～30/70である。フィラー繊維とバインダー繊維の配合比が75/25を超える場合は、電池を組み立てたとき、正極と負極が電気的に短絡を起こしやすくなる恐れがある。一方、フィラー繊維とバインダー繊維の配合比が10/90未満の場合は、気孔が殆どなくなり、電池を組み立てた場合、リチウムイオンが通り難くなるため好ましくない。

【0009】フィラー繊維及びバインダー繊維から不織布を製造する方法としては、通常の湿式又は乾式の抄紙プロセスの何れもが適用出来るが、フィラー繊維とバインダー繊維の混合均一性や厚さの調節のしやすさ等から湿式の抄紙プロセスが好ましい。本発明によりフィラー繊維とバインダー繊維を特定の重合比で配合して製造された不織布は、必要に応じて、表面に高分子化合物層を形成しても良い。高分子化合物層の形成方法は特に限定されるものではなく、公知の種々の方法を採用することができるが、通常、高分子化合物を含む溶液を不織布の表面に塗布する方法や、高分子化合物を含む溶液に不織布を浸漬する方法が挙げられる。塗布方法は、例えば、カレンダーロールによる塗布、スプレーによる塗布等が採用出来るがこれらに限定されるものではない。

【0010】高分子化合物としては有機溶媒に可溶性の高分子樹脂を好適に使用することが出来る。具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ4フッ化エチレン等のフッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、特にポリ4フッ化エチレン（商品名「テフロン」）、ポリスチレン等が好ましい。塗布液として使用する高分子化合物溶液中の高分子化合物の濃度は、0.1～30重量%程度、好ましくは1～10重量%である。塗布液に使用する溶媒は特に限定されるものではなく、通常、アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、アミド系

溶媒等を使用することが出来る。

【0011】本発明の不織布の表面に高分子化合物層を形成することにより得られるセパレーターは、絶縁性が向上し、電池の短絡防止効果を更に向上させることが出来る。本発明によりフィラー繊維とバインダー繊維を特定の重合比で配合して製造された不織布は、必要に応じて、さらに親水化処理することが出来る。親水化処理の方法は一般に用いられる方法、例えばプラズマ処理、コロナ放電処理、フッ素ガスを含んだガスによる処理等が挙げられる。

【0012】この様にして得られた本発明の不織布は、セパレーターに完全なるシャットダウン効果が求められない場合は、単独でセパレーターとして用いられる。シャットダウン効果を確実にするためには、従来から使用されている材料、例えばポリエチレン製又はポリプロピレン製の多孔膜の薄膜と組み合わせて使用することが出来る。何れの場合も、従来の多孔膜単独のセパレーターに比し、セパレーター全体のコストを低減することが出来る。本発明の不織布を単独で使用したセパレーター及び本発明の不織布を他の材料と組み合わせて使用したセパレーターの何れの場合も、JIS-8117に準拠した方法により測定した透気度が0.5～2.000sec/100ccAirであることが好ましい。

【0013】この様に構成された本発明のセパレーターを、リチウムイオン二次電池に用いることによって従来と同様の電池性能を發揮し、メルトダウン特性及び絶縁性に優れ安価な電池を得ることが出来る。本発明に係るリチウムイオン二次電池は上記の本発明のセパレーターを使用すること以外は、常法に従って製造することが出来る。

【0014】即ち、正極活物質としてはリチウムを含んだ材料、負極としてはリチウムをイオン状態で吸蔵・放出可能な材料、電解液としては少なくともリチウムとフッ素とを含む化合物からなる電解質の有機溶媒溶液を使用することが出来る。具体的には正極活物質としては、リチウムイオンを挿入・脱離できるリチウム金属複合酸化物を使用することが出来る。

【0015】中でもリチウムマンガン酸化物が好ましく、特にスピネル構造のLi_{1-x}Mn_{2-x}O₄が好ましく、就中、0.05≤x≤0.18であるものが好ましい。正極活物質には、導電剤として公知のもの、例えば活性炭、各種コークス、カーボンブラック等の非黒鉛炭素質材料や黒鉛、結着剤、並びにこれらを均一に分散させる為の溶媒を一定量で混合した後、集電体上に塗布して正極とする。集電体の材質としてはアルミニウム、ステンレス等が挙げられる。負極としては例えば、コークス、グラファイト、非晶質カーボン等の炭素質材料、Si_xSnO等の金属酸化物、LiCoN₂等の金属窒化物が挙げられる。

【0016】電解液に使用される電解質としては、Li

ClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{Li}$ 等が挙げられ、電解液を構成する溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン等の環状ラクton類、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、1, 2ジメトキシエタン、1, 2ジエトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル類等の単独又は2種以上を混合したものを使用することが出来る。なお、電解液中の電解質濃度は約0.1~2.5mol/lであることが好ましい。また、上記電解質は、通常、上記非水系溶媒の溶液の形で用いられるが、固体状、例えばソル状、ゲル状等の形でも用いることができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により限定されるものではない。なお、孔径の測定はパームポロシメーター (Porous Materials Inc. 社製) を用いて行い、室温補正して結果を求めた。

実施例1

フィラー繊維として天然セルロース系繊維であるマニラ麻(約1.0d)を用い、バインダー繊維としてポリエチレン樹脂繊維(三井化学社製SWP:EST-8)を用い、マニラ麻/EST-8=30/70(重量比)の配合で配合槽に入れ、良く分散混合した後、通常の湿式抄紙法により47μm厚(坪量30g/m²)の不織布を得た。このものの透気度を測定したところ2.5秒/100ccAirであり、平均孔径は22μmであった。ちなみに、同様の測定で市販のポリエチレン製多孔膜(東燃化学社製セルガード:25μm厚)の透気度は1100秒/100ccAirで、平均孔径は0.1μmであった。このものを単独でセパレーターとして用い、正極活性物質としてスピネル型 LiMn_2O_4 、導電剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いて構成された一般的に用いられている正極及び非結晶性炭素と黒鉛をブレンドした負極活性物質とバインダーとしてPVDFを用いて構成された負極、電解液としてソルライト(商品名、三菱化学(株)製)を用いてコインセル型電池を作成して電池性能を確認したところ、市販のポリエチレン製多孔膜(東燃化学社製セルガード:25μm厚)と同等のサイクル性能及び放電容量が得られた。

【0018】実施例2

フィラー繊維及びバインダー繊維は実施例1と同じ物を用い、配合比率をフィラー繊維40重量%、バインダー

繊維60重量%として同様に抄紙して45μm厚(坪量30g/m²)の不織布を得た。透気度は2.0秒/100ccAirであり、平均孔径は25μmであった。実施例1と同様にして電池性能を確認したところ、市販のポリエチレン製多孔膜(東燃化学社製セルガード:25μm厚)と同等のサイクル性能及び放電容量が得られた。

【0019】実施例3

実施例1で得られたものと同じ不織布を、ポリスチレン(平均分子量:約3000)を8重量%溶解したトルエン溶液に浸漬して表面にポリスチレン層を有する53μm厚のセパレーター材料を得た。透気度は980秒/100ccAirであった。平均孔径は測定していないが短絡は全く無かった。実施例1と同様にして電池性能を確認したところ、市販のポリエチレン製多孔膜(東燃化学社製セルガード:25μm厚)と同等のサイクル性能及び放電容量を得た。

【0020】実施例4

実施例1で得られたものと同じ不織布の両面に、市販の「テフロン」スプレー缶を用いて「テフロン」をスプレーし、表面に「テフロン」層を有する65μm厚のセパレーター材料を得た。透気度は120秒/100ccAirであった。平均孔径は測定していないが短絡は全く無かった。実施例1と同様にして電池性能を確認したところ、市販のポリエチレン製多孔膜(東燃化学社製セルガード:25μm厚)と同等のサイクル性能及び放電容量を得た。

【0021】比較例1

フィラー繊維/バインダー繊維の重量比を80/20とした以外は実施例1と同様にして厚さ46μm(坪量30g/m²)の不織布を得た。このものの透気度は0秒/100ccAirであり、平均孔径は100μmであった。コインセルで電池性能を確認しようとしたところ、短絡を起こして電池にならなかった。

【0022】比較例2

フィラー繊維/バインダー繊維の重量比を8/92とした以外は実施例1と同様にして厚さ50μm(坪量30g/m²)の不織布を得た。このものの透気度は300秒/100ccAirであり、平均孔径は測定できなかった。このものの電池性能を確認しようとしたところ、充電ができないため電池にならなかった。

【0023】以上の結果をまとめて表-1に示した。また、得られたセパレーターの絶縁抵抗値を定法に従って測定した結果を表-2に示した。

【0024】

【表1】

表-1

	坪量 g/m ²	厚み μm	平均孔径 μm	透気度 秒/100ccAir
実施例 1	30	47	22	2.5
実施例 2	30	45	25	2.0
実施例 3	30	53	-	980
実施例 4	30	65	-	120
比較例 1	30	46	100	0
比較例 2	30	50	-	3000

【0025】

【表2】

表-2

	1枚評価	
	絶縁抵抗値 (MΩ) 100Vカッテクスカ:面圧 1kg/cm ²	絶縁抵抗値 (MΩ) 500Vカッテクスカ:面圧 1kg/cm ²
実施例 1	無限大	ゼロ
実施例 2	無限大	ゼロ
実施例 3	無限大	無限大
実施例 4	無限大	無限大
比較例 1	ゼロ	ゼロ
比較例 2	無限大	ゼロ

【0026】

30 のポリオレフィン樹脂製多孔膜セパレーターに比べて同等性能でかつ安価なセパレーターを製造できる。従って電池のコストを低減することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 原内 秀教

香川県坂出市番の州町1番地 三菱化学株
式会社坂出事業所内

F ターム(参考) 5H021 CC00 CC02 EE04 EE11 EE32

HH00 HH01 HH06

5H029 AJ12 AK03 AL01 AL02 AL03

AL06 AL07 AL08 AM02 AM03

AM04 AM07 DJ04 EJ12 HJ00

HJ01 HJ14